

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

#3

EJU 09/830730



REC'D 07 DEC 1999

WIPO

PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

EP 99/7943

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/Deutschland hat eine
Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Polymer-Granulate durch Wirbelschichtgranulation"

am 29. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 08 J, B 01 J und C 11 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 16. Juni 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 50 100.5

Agurks

durch Sprühtrocknung hergestellt und enthalten polymere Polycarboxylate mindestens 5 Gew.-% zur Verringerung des Abriebs der Zeolith-Granulate. Die EP 0 368 137 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung solcher Granulate, die Polycarboxylat enthalten. Es wird zuerst eine homogene, pulverförmige Mischung aus Zeolith und dem Polycarboxylat hergestellt, die Mischung anschließend als Agglomerat nachgetrocknet.

Die WO 94/13775 beschäftigt sich mit einem Verfahren zur Herstellung von waschmittelförmigen Waschmitteln mit einem Gehalt an Polyvinylpyrrolidon, das die Rieselfähigkeit des Waschmittels, das PVP vollständig in Form eines separaten Gemischs (PVP-Konzentrat) mit anderen Waschmittelbestandteilen dem pulverförmigen Waschmittel, das Waschmittelbestandteile enthält, beigemischt wird. Das PVP-Konzentrat enthält 50 Gew.-% PVP und bevorzugt 40 – 80 Gew.-% anorganische Füllstoffe, die geringen Mengen Wasser enthalten. Die Herstellung dieser Konzentrate erfolgt durch Sprühtrocknung.

Ein Waschmitteladditiv, das 15 – 60 Gew.-% PVP, 5 – 90 Gew.-% Salz und 5 – 60 Gew.-% Bindemittel enthält, wird beschrieben. Hergestellt wird das Additiv durch Mischen von PVP, anschließendes Aufsprühen des Bindemittels. Der Vorteil dieses Additivs ist, daß Waschmittel, die es enthalten, nicht so schnell verklumpen wie diejenigen, in denen PVP direkt zugesetzt wird, da zuerst das Trägermaterial mit dem PVP verklebt.

Ein verfärbungsinhibierender Waschmittelzusatz der wenigsten löslichen Polymerbestandteile auf Basis von N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinyl-2-pyrrolidon in Kombination mit einer kationischen Verbindung, in Kombination mit alkalischen Waschmittelbestandteilen geruchsneutral. EP-A-0 327 927. Erhalten wird dieser Zusatz dadurch, daß man die Komponenten miteinander vermischt und das Gemisch mit erhitzter Luft trocknet.

Mit Granulaten, die sich in Waschmitteln einsetzen lassen, beschreibt die europäische Patentanmeldung EP-A-0 421 664. Die Granulate enthalten mindestens 10 Gew.-% Polymer sowie mindestens 20 Gew.-% einer wasserlöslichen Komponente oder mindestens 20 Gew.-% Polymer neben mindestens

Einfluß der Düsen, die die eingesprühete Flüssigkeit möglichst fein reduziert, so daß an jeder Stelle der Wirbelschicht die Trocknung schnell erfolgt. Dadurch wird eine Qualitätsverbesserung der Granulate erreicht. Körner erscheinen homogener, das Kornspektrum am Austrag ist eng. Teilchen sind annähernd kugelförmig.

Erreicht werden kann die Wirbelströmung erfindungsgemäß dadurch, daß oberhalb des Wirbelbodens in gleichmäßigem Abstand voneinander und ungleicher Höhe über dem Wirbelboden angebracht werden. In einer Ausführungsform der Erfindung ist die Höhe, in der die Einblaskanäle angebracht werden, dabei abhängig von der Ruheshöhe der Schichtmasse. Die Einblaskanäle sind unterhalb der Obergrenze der Ruheshöhe der Schichtmasse angebracht, maximal 50 % der Ruheshöhe und ganz besonders bevorzugt in 1/3 der Ruheshöhe der Schichtmasse.

Erfindungsgemäß erfolgt die zusätzliche Luftzufuhr über mindestens zwei Einblaskanäle, bevorzugt über 4 Einblaskanäle. Unabhängig von der Anzahl der Kanäle alle in gleicher Höhe und in gleichmäßigem Abstand voneinander.

Wesentlich für die erzeugte Drallwirkung durch die Zuluft ist weiter der Anstellwinkel dieser Einblaskanäle. Dabei wird der Anstellwinkel α so gemessen, daß die Kanäle in tangentialer Stellung und $\alpha = 0^\circ$ einer radialen Stellung der Einblaskanäle der Wirbelschicht entspricht. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Anstellwinkel von 30° und maximal 90° , da bei Anstellwinkeln $\alpha < 30^\circ$ in erster Linie Turbulenzen entstehen, sich jedoch keine ringförmige Wirbelströmung ausbildet. Besonders bevorzugt sind Anstellwinkel von 30° bis 75° , wobei die besten Strömungsverhältnisse bei Anstellwinkeln von 60° erreicht werden. Bei Anstellwinkeln oberhalb 75° wird eine starke Randströmung erzeugt, die dazu führt, daß klebrige Partikel durch die Zentrifugalwirkung an der Wand festkleben.

In den Einblaskanälen wird die Luft bevorzugt mit 20 bis 30 m/s befördert, um zum pneumatischen Transport von Feststoffen oder Keimmaterial in der Lage zu sein genutzt werden. Der Anteil dieser zusätzlichen Luftzufuhr an der gesamten Luftzufuhr beträgt dabei zwischen 3 und 30 %, bevorzugt zwischen 5 und 15 %, wobei die über die Einblaskanäle zugeführte Luft in einer bevorzugten Ausführungsform auf Raumtemperatur besitzt, wie die über den Wirbelboden zugeführte Luft.

haben kann. Erfindungsgemäß sind jedoch solche Wirbelschichtkamm Wirbelzone konisch, nach oben erweitert ausgelegt ist und erst die Beruhigungszone nach einem konischen Übergangsstück zylindrisch. Das Verfahren kann unabhängig von der Form der Wirbelschichtapparate kontinuierlich durchgeführt werden, im Sinne der vorliegenden Erfindung kontinuierliche Verfahrensführung bevorzugt.

Zur Herstellung der Polymer-Granulate wird nach dem erfindungsgemäßen Polymer-Lösung über eine Ein- oder Mehrstoffdüse oder über mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht. Die Trägerkomponente, sowie gegebenenfalls weitere Feststoffe, werden entweder pneumatisch über Blasleitungen in die Wirbelschicht eingeblasen. Die Zugabe entweder vor der Verdüsung der Polymer-Lösung oder gleichzeitig mit der Verdüsung erfolgt, oder als Lösung bzw. Suspension im Gemisch mit der Trägerkomponente zugegeben, wobei die Mischung dieser flüssigen Bestandteile mit der Trägerkomponente in der Verdüsung oder unmittelbar in der Düse erfolgt. Dabei kann die Anordnung der Düsen und die Sprühhrichtung beliebig sein, solange eine gleichmäßige Verteilung der flüssigen Komponenten in der Wirbelschicht erreicht wird. In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird der Trägerkomponente mit der Polymer-Lösung gemischt und die Lösung bzw. der Slurry durch die Düsen in die Wirbelschicht eingeblasen.

Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit einem Durchmesser von mindestens 0,4 m. Insbesondere sind Wirbelschicht-Apparate mit einer Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4 und 5 m, beispielsweise 1 m, 2 m, 3 m, 4 m oder 5 m, vorgesehen. Es sind jedoch auch Wirbelschicht-Apparate geeignet, die mit einem größeren Durchmesser als 5 m aufweisen. Als Bodenplatte kann eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte (Handelsprodukt der Fa. Conidur, Bundesrepublik Deutschland), ein Drahtgewebe oder ein Kombination aus Lochbodenplatte mit einem Gitternetz, wie in der älteren deutschen Patenliteratur unter der Aktenzeichen 197 50 424.8 beschrieben, eingesetzt werden. Conidurboden kann dabei die Drallwirkung der zusätzlichen Luftzufuhr ausnutzen.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Wirbelgeschwindigkeiten zwischen 1 und 8 m/s und insbesondere zwischen 1,2 und 5,5 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorteilhaft in Abhängigkeit von der Größensortierung der Granulate. Diese Klassierung kann beispielsweise durch eine Siebanalyse oder durch eine optische Messung erreicht werden.

die Trocknung zum gewünschten Produkt. Die Teilchengröße des Be- dabei unter $100\text{ }\mu\text{m}$ und die so erhaltenen Granulate enthalten dan Gew.-% des Bepuderungsmittels. Für die Herstellung von Gra erfindungsgemäßen Verfahren kann diese Variante vorteilhaft sein, si der Erfindung jedoch nicht zwingend erforderlich.

Zur Verarbeitung in diesem Verfahren geeignet sind alle löslichen Pol Waschmittelzusätze darstellen. Die Polymere werden erfindungsg Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise mit einem Polymergehalt vor besonders bevorzugt 35 bis 45 Gew.-% eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß Polycarboxylat-Lösungen eingesetzt werden. Polymere Polycarboxylat-Erfindung sind dabei Homo- oder Copolymere der Acryl-, Methacryl- ferner Copolymere dieser Säuren mit Vinylethern, wie Vinylvinylethylether, Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropylmethacrylamid sowie Ethylen, Propylen oder Styrol, sowie die wasserlöslichen dieser Polymere. Insbesondere bevorzugt sind die Natriumsalze von copolymeren Polycarbonsäuren. Weist eine der Komponenten eines Polymeren eine Säurefunktion auf, so beträgt deren Anteil am Polymeren im Int Wasserlöslichkeit nicht mehr als 50 Mol-%, vorzugsweise weniger. Besonders geeignet haben sich Homo- und Copolymere von Acrylsäure Maleinsäure erwiesen, ganz besonders geeignet sind Copolymere Maleinsäure, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Bevorzugt sind weiter Polycarboxylat-Polymere mit einem M Molgewicht zwischen 500 und 150.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 500 und 100.000 g/mol (gemessen gegen Polystyrol als Standard).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyvinylpyrrolidone mit einem Molgewicht zwischen 1000 und 200.000 g/mol zwischen 1000 und 100.000 g/mol, eingesetzt. Dabei sind mit Polyvinylpyrrolidon solche wasserlöslichen Polymere gemeint, die bei der Polymerisation von unsubststituierten Vinylpyrrolidon-Monomeren entstehen. Dabei kann es sich um Homopolymere als auch um Copolymere handeln, bei denen mindestens ein Monomere ein Vinylpyrrolidon ist und der Vinylpyrrolidon-Anteil

macht die Granulation des Dextrins erst möglich, da die Dextrine als sehr klebrig werden und verklumpen. Weiter führt die Umhüllung des Dextrins vor thermischer Belastung während der Granulation.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind lösliche Polymer-Granulate, die als Zusatz in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln eignen, kugelförmig aus 10 bis 90 Gew.-% Polymer sowie mindestens eine Zumischkomponente enthalten.

Geeignete Polymere für diese löslichen Polymer-Granulate sind dabei typische Waschmittelzusätze darstellen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung vor, daß polymere Polycarboxylate eingesetzt werden. Polycarboxylate im Sinne der Erfindung sind dabei Homo- oder Copolymere der Maleinsäure, ferner Copolymere dieser Säuren mit Vinylethern, wie Vinyläther, bzw. Vinylethylether, Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropylmethacrylamid sowie Äthylen, Propylen oder Styrol, sowie die wasserlöslichen Salze dieser Polymere. Insbesondere bevorzugt sind die Natriumsalze der copolymeren Polycarbonsäuren. Weist eine der Komponenten eines Copolymeren eine Säurefunktion auf, so beträgt deren Anteil am Polymeren im Ionenaustausch-Wasserlöslichkeit nicht mehr als 50 Mol.-%, vorzugsweise weniger als 20 Mol.-%. Besonders geeignet haben sich Homo- und Copolymere von Acrylsäure und Maleinsäure erwiesen, ganz besonders geeignet sind Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Bevorzugt sind weiter Polycarboxylat-Polymere mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 150.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 500 und 100.000 g/mol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyvinylpyrrolidone mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 200.000 g/mol, gebildet. Dabei sind mit Polyvinylpyrrolidon solche wasserlöslichen Polymere gemeint, die bei der Polymerisation von unsubstituierten Vinylpyrrolidon-Monomeren entstehen. Dabei kann es sich um Homopolymere als auch um Copolymere handeln, bei denen mindestens ein Monomere ein Vinylpyrrolidon ist und der Vinylpyrrolidon-Anteil mindestens 50 Mol.-% ausmacht. Geeignete weitere Comonomere sind Acrylnitril oder Maleinsäureanhydrid.

Trägermaterial eignen. Die eingesetzten Trägermaterialien können und/oder organischer Natur sein, wobei anorganische Trägermaterialien

Ein solcher anorganischer Träger ist feinkristalliner, synthetische Wasser enthaltender Zeolith, vorzugsweise Zeolith A, X und/oder P. C auch Mischungen aus A, X und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Von besonderem Interesse ist auch ein kokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, können geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten sein, bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen, Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen, ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Partikelgröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf, vorzugsweise 10 bis 22 Gew.-%, insbesondere 15 bis 22 Gew.-%, bezogen auf Wasser.

Andere geeignete Träger sind beispielsweise amorphe Alkalisilicate (oder kristalline Schichtsilicate, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Trinatriumcitrat. Mögliche Träger sind auch Gemische der o. g. Bevorzugte Trägersubstanzen sind anorganische Träger, insbesondere Natriumsulfat oder Zeolithe.

Die Polymer-Granulate weisen, bezogen auf das fertige Granulat, einen Polymergehalt von unterhalb 50 Gew.-% auf. Da erfindungsgemäß hochkonzentrierte Granulate bevorzugt sind, sind Trägermaterialgehalte von unterhalb 40 Gew.-%, insbesondere unterhalb 25 Gew.-%, besonders bevorzugt.

Kugelförmig im Sinne der Erfindung sind solche Granulate, die bei Betrachtung des Produktes eine Oberfläche ohne signifikante Erhebungen aufweisen. Betrachten in allen Raumrichtungen gleiche Ausdehnungen auf mikroskopischer Untersuchung der erfindungsgemäßen Granulate den Eindruck. In bevorzugten Granulaten weichen die drei aufeinander senkrecht

auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, bei geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufwe Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderer Methylester der α -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Di

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole beispielsweise aus Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der (und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate insbesondere bei Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handels Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können Aniontenside.

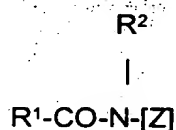
Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7 - C_{21} -Alkohole, wie 2-M C_{11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12} - C bis 4 EO. Sie werden in Wasch- und Reinigungsmitteln auf Schaumverhaltens normalerweise nur in relativ geringen Mengen Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkyls die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoh

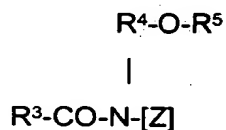
den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_9 -EO oder 4 EO, C_9 - C_{11} -Alkohole mit 7 EO, C_{13} - C_{15} -Alkohole mit 3 EO EO, C_{12} - C_{18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischung Mischungen aus C_{12} - C_{14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12} - C_{18} -Alkohol angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte sein. Ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein. Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung (ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der Formel $RO(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Alkylglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl – die als analytisch zu bestimmten auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise 1,2 bis 1,4.

Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R¹ einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens zwei Hydroxylgruppen steht:



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierten Glucose oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II)



allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkor Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, fallen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur sondern auch entsprechend „trimere“ Tenside verstanden. Geeign sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß Patentanmeldung DE 43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralk-ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 01 schlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutsche DE 195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multif besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Ne sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Eins Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie tionalen Patentanmeldungen WO 95/19953, WO 95/19954 u beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten weiter ein Buildersys mindestens einem organischen und/oder anorganischen Builder. organischen Buildersubstanzen zählen, neben den erfindungsg Polycarboxylaten, beispielsweise die in Form ihrer Natrium Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteins Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren u diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Sä ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Sä und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milde Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierb Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebig diesen zu nennen. Weitere geeignete organische Buildersubstanzen bevorzugt in Form der erfindungsgemäßen Compounds eingesetzt weiter oben beschrieben wurden. Auch Oxydisuccinate und an Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere g Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glyce Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanisch

enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an e Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C_{12} - C_{14} -Fettalko Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Z mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; M Counter) auf und enthalten vorzugsweise 10 bis 22 Gew.-%, insb Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für den Zeolith sind Schicl und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilicate sind beisp Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 : Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, eignen sich Zeolithen oder Phosphaten. Derartige kristalline Schichtsilicate werd der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. B Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt.

Zu den bevorzugten Builder-Substanzen gehören auch amorphe einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzö Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzöge herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf ve beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, dichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" ver daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine schar liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfa Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von meh des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar : Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei E experimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima lie

Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden, und acetyl-ethyldiamin (TAED). Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt im Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N-Ethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin-2-yl-acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN). Der Bleichmittelkorn kann bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls, mit Hilfsmitteln, insbesondere Methylcellulosen und/oder Carboxymethylcellulosen, überzogen oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Bestandteile, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Mittel 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 90 bis 99 Gew.-% Bleichaktivator. Vorzugsweise wird der Bleichaktivator eingesetzt, der unter Waschbedingungen Peressigsäure

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichverstärker enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der deutschen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die in der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Ruthenium- oder Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleich-

beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Deriv Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolen anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Polymere.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Gehalt an Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. siliciumhaltiger sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch verschiedene Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Siliconen und Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet. Hierzu gehören wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leime, Gelatine, Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose, wasserlöslichen Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und

Beispiele**Liste der in den Abbildungen 1 und 2 verwendeten Bezugszeichen**

- | | |
|----------|----------------------------------|
| 1 | Wirbelschichtraum |
| 2 | Außenwand |
| 3 | Einblaskanal, 2-fach |
| 4 | Produktaustrag mit Sichtereffekt |
| <hr/> | |
| 5 | Zuluftverteilteraum |
| 6 | Zuluftkanal |
| 7 | Siebboden |
| 8 | Beruhigungsraum |
| 9 | Abluftkanal |
| α | Anstellwinkel |

Tabelle 1: Verfahrensparameter

	E1	E2	E3	E4
Polymergehalt der Lösung [Gew.-%]	40	40	40	40
Bodenlufttemperatur [°C]	164	156	158	165
Wirbellufttemperatur [°C]	85	91	90	92
Zuluft [m³/h]	670	760	740	735
Durchsatz an Flüssigkeit [kg/h]	24	24	25	25

Die erhaltenen Produkte sind staubfrei, der Wassergehalt und das über die Verweildauer in der Wirbelschicht steuerbar.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Compounds

	E1	E2	E3	E4
Sokalan CP5® [Gew.-%]	50	80	84	88
Stärke (Gew.-%)	-	-	-	-
Zeolith A [Gew.-%]	-	-	-	2,4
Natriumcarbonat [Gew.-%]	45	-	-	-
Natriumsulfat [Gew.-%]	-	12	8	-
Wasser [Gew.-%]	5	8	8	8,3
Korngrößenverteilung [Gew.-%]				
< 0,4 mm	1	5	19	5
> 0,4 mm	25	51	61	32
> 0,8 mm	19	25	13	18
> 1,0 mm	44	18	7	40
> 1,6 mm	11	1	-	5
Schüttgewicht [g/l]	320-350	350-430	425-490	300

Die Korngrößenverteilung wurde direkt am Austrag der Wirbelschicht Grobkornabsiebung erfolgte nicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von löslichen Polymer-Granulaten, die Wasch- und/oder Reinigungsmitteln eignen, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Zubereitungsform des Polymeren, die mindestens 3% enthält, in einer runden Wirbelschicht, in der über eine Luftzufuhr am Wirbelbodens eine Wirbelströmung um die senkrechte Achse der Schicht abläuft, granuliert und gleichzeitig getrocknet wird.
2. Verfahren zur Herstellung von löslichen Polymer-Granulaten, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einer runden Wirtel, in der eine zusätzliche Luftzufuhr oberhalb des Wirbelbodens (7) angebracht ist, abläuft, in der mindestens zwei Einblaskanäle (3) verfügt, die in gleich voneinander und in gleicher Höhe über dem Wirbelboden in einem Winkel von mindestens 30° und maximal 90° angebracht sind.
3. Verfahren zur Herstellung von löslichen Polymer-Granulaten nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einer Wirbelschicht abläuft, in der die zusätzliche Luftzufuhr so oberhalb des Wirbelbodens angebracht ist, daß die Einblaskanäle (3) in maximal 50%, bevorzugt 20%, der Ruheshöhe der Schichtmasse liegen.
4. Verfahren zur Herstellung von löslichen Polymer-Granulaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einer Wirbelschicht abläuft, in der die zusätzliche Luftzufuhr über mehr als zwei, bevorzugt über vier, Einblaskanäle (3) verfügt.
5. Verfahren zur Herstellung von löslichen Polymer-Granulaten nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einer Wirbelschicht abläuft, in der der Anstellwinkel der Einblaskanäle (3) bevorzugt 45° bis 70°, und ganz besonders bevorzugt 60°, beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung von löslichen Polymer-Granulaten nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Zubereitungsform Lösungen polymerer Polycarboxylate, bevorzugt Polymaleinsäuren, verwendet werden.

13. Lösliche Polymer-Granulate nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulate Dextrine und polymere Polycarboxylate enthalten, wobei Dextrin zu polymerem Polycarboxylat im Granulat bevorzugt in dem Verhältnis von 1 : 2 liegt.
14. Lösliche Polymer-Granulate nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Zumischkomponente anorganische Substanzen bevorzugt Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Natriumcitrat oder Natriumacetat verwendet werden und der Gehalt an Trägermaterial im Granulat unter 25 Gew.-% liegt.
15. Lösliche Polymer-Granulate nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymergehalt der Granulate im Bereich von 75 bis 95 Gew.-% liegt.
16. Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem oder mehreren Bestandteilen mindestens ein lösliches Polymer-Granulat enthält, wobei das Granulat ausgewählt ist aus den Polymer-Granulaten gemäß den Ansprüchen 10 bis 15 bzw. den Verfahrensprodukten aus den Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

Ansicht von der Seite

Abb. 2

